

University of Groningen

Superspace and TCNQ. The discription of the symmetry of crystals by superspace groups and the interpretation of some physical properties of TCNQ salts.

Smaalen, Sander van

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
1985

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Smaalen, S. V. (1985). Superspace and TCNQ. The discription of the symmetry of crystals by superspace groups and the interpretation of some physical properties of TCNQ salts. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

SAMENVATTING

In dit proefschrift wordt onderzoek beschreven dat betrekking heeft op kristallen. De kristallijne toestand van materie onderscheidt zich van andere vaste toestanden, doordat hij goed gedefinieerde eigenschappen heeft. Voor kristallen van een bepaalde chemische verbinding of van een bepaald element zijn de eigenschappen als thermische uitzetting, hardheid, uiterlijk en elektrische weerstand tamelijk goed bepaald. Voor niet kristallijne materie, zoals glas en baksteen kunnen deze eigenschappen sterk variëren met de bereidingswijze of behandelingswijze van deze stoffen. Voor natuurlijke materialen, zoals hout, is de variatie in eigenschappen nog veel groter.

Het feit dat de eigenschappen van kristallen goed reproduceerbaar zijn en daardoor ook relatief eenvoudig te beschrijven, maakt kristallen goed toegankelijk voor het meer fundamenteel gerichte wetenschappelijk onderzoek. Dit is één van de redenen waarom er veel onderzoek aan kristallen wordt gedaan.

De basis voor de beschrijving van de eigenschappen van kristallen wordt gevormd door de kennis van de structuur. Dat wil zeggen, de kennis van de posities van alle atomen en molekulen die in het kristal aanwezig zijn. Het verkrijgen en hanteren van deze kennis is mogelijk, doordat kristallen een hoge symmetrie bezitten in vergelijking met andere vaste stoffen. Uitgaande van de posities van een klein aantal atomen kunnen de posities van alle atomen in het kristal berekend worden.

Historisch werd een kristal gedefinieerd als een vaste stof met een 3-dimensionale translatiesymmetrie. Dit kan worden voorgesteld als een groot bouwwerk bestaande uit kleine identieke blokken. Het bouwwerk (kristal) wordt gemaakt door deze blokjes in dezelfde orientatie naast- en op elkaar te plaatsen. De translatiesymmetrie blijkt doordat men in gedachten een blokje over een geheel aantal diktes kan verschuiven, waardoor het precies op een ander blokje terecht komt. Veel kristallen voldoen aan dit beeld.

Er zijn echter ook kristallen die niet beschreven kunnen worden door zo'n nette stapeling: er zijn grotere of kleinere afwijkingen van die regelmaat. In

het hierboven gegeven model kan men zich dat voorstellen door bijvoorbeeld aan te nemen dat elk blokje iets gedraaid is ten opzichte van de "ideale" stand. Deze afwijking van de 3-dimensionale periodiciteit is zelf ook weer regelmatig. Bijvoorbeeld, elk volgend blokje is zeven graden verder gedraaid dan het vorige. Kristallen die op deze manier beschreven kunnen worden, worden gemoduleerde kristallen genoemd.

Ruwweg zijn er twee soorten gemoduleerde structuren te onderscheiden. Een eerste soort is die waarbij de rotatie van opeenvolgende blokjes zodanig is, dat er geen enkel blokje precies in dezelfde stand staat als het oorspronkelijke. Zulke modulaties worden incommensurabel genoemd. De tweede soort is één waarbij na een klein aantal stappen er weer een blokje komt in precies dezelfde stand als het oorspronkelijke. Deze heten commensurabel gemoduleerde structuren. Deze kristallen hebben wel weer een 3-dimensionale periodiciteit, maar met een groter basis-blok.

Het tweede deel van dit proefschrift (hoofdstuk 4 tot en met 9) handelt over de symmetrie en de structuur van gemoduleerde kristallen. In hoofdstuk 4 wordt een overzicht gegeven van de beschrijving van de symmetrie met behulp van zogenaamde superruimte groepen. In hoofdstuk 5 wordt de röntgenverstrooiing van incommensurabel gemoduleerde structuren behandeld. De hoofdstukken 6 en 7 handelen over de toepassingen van superruimtegroepen in de bepaling en de beschrijving van de symmetrie van incommensurabel gemoduleerde structuren. In hoofdstuk 6 wordt de 1-dimensionaal gemoduleerde structuur van NbTe_4 besproken. In hoofdstuk 7 wordt de 2-dimensionaal gemoduleerde structuur van α -uranium behandeld. Behalve voor incommensurabel gemoduleerde structuren, kan de beschrijving door superruimtegroepen ook handig zijn voor commensurabel gemoduleerde stoffen. In hoofdstuk 8 wordt daarop ingegaan. Hoofdstuk 9 behandelt de commensurabel gemoduleerde structuur van TaTe_4 .

In het begin van deze samenvatting is al gezegd dat er voor kristallen een redelijke kans op succes is om fysische eigenschappen te begrijpen. In het eerste deel (hoofdstuk 2 en 3) van dit proefschrift worden enkele voorbeelden hiervan behandeld. Dit wordt gedaan voor de zogenaamde TCNQ (tetracyanoquinodimethane) verbindingen. Deze verbindingen zijn interessant omdat het zuiver organische

verbindingen zijn, die ("metalen"). In hoofdstuk 3 worden berekeningen waarmee de anisotropie van de expansie van een serie kristallen die een maat is voor het volgende springt. Bevestiging is. Resultaten van experimenten zouden worden gegeven. van deze verbindingen:

verbindingen zijn, die toch goede geleiders voor de elektrische stroom zijn ("metalen"). In hoofdstuk 2 worden metingen gepresenteerd van de thermische expansie van een serie morpholinium-TCNQ verbindingen. Er wordt een model gegeven waarmee de anisotropie in de thermische expansie verklaard kan worden. In hoofdstuk 3 worden berekeningen gepresenteerd van de transferintegraal, een grootte die een maat is voor het gemak waarmee een electron van het ene molecuul naar het volgende springt. Beargumenteerd wordt dat een echt goede berekening niet mogelijk is. Resultaten van een benaderde berekening voor de serie van morpholinium-TCNQ zouten worden gegeven. Ze worden vergeleken met de elektrische geleidbaarheid van deze verbindingen: een kwalitatieve correlatie wordt gevonden.

16263
1985